

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 22/02

C 08 g, 41/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

39 b5, 22/02

39 b5, 41/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 770 413

Aktenzeichen: P 17 70 413.1

Anmeldetag: 14. September 1965

Offenlegungstag: 21. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung teilvernetzter Polyharnstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: 1 301 565

71

Anmelder: Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Pasedag, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6051 Nieder-Roden;  
Voigt, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 4750 Unna

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 6. 1. 1970

Verfahren zur Herstellung teilvernetzter Polyharnstoffe

Linear gebaute thermoplastische Polyharnstoffe oder Copolyharnstoffe mit der periodisch wiederkehrenden Harnstoffbindung -NH-CO-NH- lassen sich in bekannter Weise durch eine mehrstufige Schmelzkondensation von diprimären Diaminen oder von Gemischen dieser diprimären Diamine einerseits mit Harnstoff oder mit Diharnstoffverbindungen andererseits im Verhältnis 1 : 1 herstellen.

Die so erhaltenen Polymeren mit der -NH-CO-NH-Bindung haben gute mechanische Eigenschaften, unter anderem eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Schockbeanspruchung. Sie zeigen allgemein eine geringere Feuchtigkeitsaufnahme als entsprechend aufgebaute Polyamide und eine gute Chemikalienbeständigkeit, lösen sich aber noch glatt in phenolischen Lösungsmitteln, wie z. B. m-Kresol.

Die copolymeren Produkte besitzen optische Klarheit mit gutem Oberflächenglanz. Die Verarbeitung der so hergestellten Polyharnstoffe und Copolyharnstoffe kann durch Spritzgießen, Extrudieren oder Blasen erfolgen, wobei der gegenüber entsprechenden Polyamiden verbreiterte Schmelzbereich die Verarbeitung auf Kunststoffmaschinen erleichtert.

Entsprechend dem geplanten Verwendungszweck lassen sich bei der Herstellung der Polyharnstoffe bzw. Copolyharnstoffe nach

dem Schmelzkondensationsverfahren durch Anwendung eines Kettenabbrechers, wie z. B. Stearinsäure, Stearinsäurehydrazid, Stearylamin, N-Pelargonoylnonamethylendiamin etc., verschieden hohe mittlere Molekulargewichte und damit verschieden hohe Schmelzviskositäten einstellen.

Die Schmelzviskosität wird nach der Norm AST MD 1238-52T, Methode B als Schmelzindex  $i_2$  bzw.  $i_5$  bei 2 kg bzw. 5 kg Belastung durch einen Stempel gemessen und in g Polyharnstoff angegeben, die innerhalb von 10 Minuten ausgepreßt worden sind.

Bei der Herstellung von schmelzbaren, linear gebauten Polyharnstoffen oder Copolyharnstoffen nach dem Schmelzkondensationsverfahren sind die zu erreichenden Schmelzviskositäten der Endprodukte im allgemeinen größer als die nach anderen Verfahren. Dies gilt z. B. für die Herstellung linearer Polyharnstoffe aus Diaminen und Kohlendioxid unter Druck, für die Herstellung aus Diaminen und Kohlenoxysulfid und für die Herstellung aus Diaminen und Phosgen nach dem Grenzflächenpolykondensationsverfahren. Deshalb eignen sich die so hergestellten Polyharnstoffe ohne weitere Nachbehandlung nicht für eine einwandfreie Spritzguß- und Extruderverarbeitung.

Auch der Herstellung von Polyharnstoffen oder Copolyharnstoffen nach dem mehrstufigen Schmelzkondensationsverfahren aus Diaminen und Harnstoff bzw. Diharnstoffverbindungen sind bei diesem Verfahren hinsichtlich einer beliebig hohen Schmelzviskosität technische und chemische Grenzen gesetzt. Auf der

109843/1765

BAD ORIGINAL

einen Seite wären technisch schwer realisierbare hohe Vakuumbedingungen erforderlich, auf der anderen Seite erfolgen dann unkontrollierbare und nicht einwandfrei reproduzierbare Abbau- und Vernetzungserscheinungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ausgehend von einem gegebenen linearen Strukturzustand mit einer bestimmten Schmelzviskosität, in gezielter, steuerbarer und reproduzierbarer Weise partiell unter jeweils weiterem Anstieg der Schmelzviskosität zu vernetzen, wobei die thermoplastische Verarbeitungsmöglichkeit aber erhalten bleiben soll. Ein solches Verfahren würde den Aufbau definierter und verschiedener Netzwerkstrukturen mit den gewünschten Eigenschaftmerkmalen erlauben und die Herstellung von Polyharnstoffen oder Copolyharnstoffen mit sehr hoher Schmelzviskosität in Verbindung mit verschiedenem Elastizitätsgrad, abgestuften Löslichkeitseigenschaften und Formsteifheiten der Schmelze ermöglichen. Produkte mit diesen Eigenschaften sind z. B. zur Herstellung geblasener, großvolumiger Hohlkörper notwendig.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von teilvernetzten aber noch thermoplastischen, aus der Schmelze verarbeitbaren Homo- oder Copolyharnstoffen mit wiederkehrenden  $-NH-CO-NH-$  Bindungen und erhöhter Schmelzviskosität durch Modifizierung von linear gebauten Homo- oder Copolyharnstoffen, die in an sich bekannter Weise, insbesondere durch stufenweise Schmelzkondensation von diprimären Diaminen oder Gemischen diprimärer Diamine einerseits mit Harnstoff bzw. mit Diharnstoffverbindungen in

109843/1765

Molverhältnis 1 : 1, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Kettenabbrechers, hergestellt werden können, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Modifizierung durch Einführung von 0,25 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyharnstoffe, einer bi- oder polyfunktionellen Epoxidverbindung erfolgt, indem diese Verbindungen mit dem Homo- oder Copolyharnstoff in der Schmelzphase verknetet oder bei dem Verfahren der stufenweisen Schmelzkondensation zu einem beliebigen Zeitpunkt zugegeben werden.

Es konnte nicht vorausgesehen werden, daß es dabei völlig belanglos und im Endergebnis gleich ist, ob die vernetzend wirkende Substanz dem linear auskondensierten Polymeren zugegeben wird oder innerhalb des genannten stufenweisen Schmelzkondensationsverfahrens zu einem beliebig wählbaren Zeitpunkt den Monomeren selbst oder den sich bildenden vorpolymeren Stufen zugegeben wird. In allen Fällen wurde eine kontrollierbare und steuerbare Reaktion gefunden.

Bei dem vorzugsweise genannten Verfahren der stufenweisen Schmelzkondensation von Diaminen oder Diamingemischen mit Harnstoff wird die erste Kondensationsstufe im Temperaturbereich von 100 - 133° C durchgeführt. Vorteilhafterweise wird diese Stufe in der Schmelzphase durchgeführt. Es ist aber auch möglich, die Kondensation in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. m-Kresol, Phenol, vorzunehmen und dieses Lösungsmittel nach dieser ersten Stufe oder während der anschließend durchgeführten zweiten Kondensationsstufe destillativ zu entfernen.

Die zweite Kondensationsstufe unter stärkerem Anstieg der Schmelzviskosität wird durch eine Temperaturerhöhung auf 133 - 200° C erzielt. Es ist dabei ohne Einfluß, ob das Produkt der

109843/1765

BAD ORIGINAL

ersten Stufe direkt aus der Schmelze weiterverarbeitet wird oder zwischendurch durch Abkühlung kristallisiert und eventuell aufbewahrt wird. In der zweiten Stufe entsteht ein vorpolymerer Polyharnstoff, der infolge seines geringen mittleren Molekulargewichtes noch ungenügende mechanische und viscoelastische Eigenschaften hat. Das Vorpolymere dieser Stufe kann ebenfalls bis zur Weiterverarbeitung gelagert werden.

Bei Verwendung von Diaminen und Diharnstoffverbindungen als Ausgangsmaterialien ist es möglich, die erste Kondensationsstufe zu umgehen und hierbei das Schmelzkondensationsverfahren sofort mit der zweiten beschriebenen Stufe einzuleiten. Diese Variante ist nur dann anwendbar, wenn die Diharnstoffverbindung einen Schmelzpunkt besitzt, der unterhalb oder noch im Temperaturbereich der zweiten Kondensationsstufe von 133 - 200° C liegt.

Die Erhöhung des mittleren Molekulargewichtes des Vorpolymeren unter Aufrechterhalten seiner Linearstruktur und damit seiner Löslichkeit, z. B. in m-Kresol, gelingt in der dritten Kondensationsstufe durch Anlegen von Vakuum an die Schmelze des vorpolymeren Produktes. Hierbei wird das durch die Menge des Kettenabbruchers vorgewählte mittlere Molekulargewicht erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es nun, teilvernetzte Homo- oder Copolyharnstoffe z. B. so herzustellen, daß man an einer beliebigen Stelle des oben geschilderten Reaktionsablaufes

Epoxidverbin-

109843/1765

BAD ORIGINAL

dungen zusetzt und wie oben beschrieben ohne Änderung der Reaktionsbedingungen arbeitet.

Es ist aber auch möglich, die gleichen teilvernetzten Homo- oder Copolyharnstoffe dadurch herzustellen, daß die vernetzend wirkenden Di- oder Poly -epoxide mit linear gebauten, in an sich bekannter Weise hergestellten, Polyharnstoffen in Scheibenknetern oder Schneckenpressen in der Schmelze kurzzeitig laufend aufgeschmolzen und verknetet werden. Der Anstieg der Schmelzviskosität erfolgt hierbei in wenigen Minuten.

In beiden Fällen entscheidet die Menge der zugesetzten, vernetzend wirkenden Komponente und das ursprüngliche mittlere Molekulargewicht des eingesetzten Polymeren über die Eigenschaften des teilvernetzten Polyharnstoffs. Mit steigender Menge des Zusatzes an Vernetzer und mit steigendem Molekulargewicht des nicht vernetzten Polymeren steigt die Schmelzviskosität an. Parallel steigt die Lösungsviskosität in z. B. m-Kresol bis zum Unlöslichwerden. Die Beständigkeit gegen Lösungsmittel verbessert sich.

Zugesetzte Mengen an Vernetzern unterhalb 0,25 Gew.-% bezogen auf das Polymere zeigen eine kaum meßbare Wirkung. Sie bewirken nur eine Stabilisierung der Schmelzviskosität während der Verarbeitung. Bei darüberliegenden Zusätzen steigt die Lösungsviskosität in m-Kresol zunächst merklich an, ebenso die Schmelzviskosität. Größere Zusätze, z. B. von 1 Gew.-%, bewir-

109843/1765

BAD ORIGINAL

ken im allgemeinen bereits ein Unlöslichwerden in m-Kresol und einen starken Anstieg der Schmelzviskosität. In den Tabellen I und II sind diese Effekte für verschiedene Homo- bzw. Copolyharnstoffe durch Beispiele belegt. Bei Verwendung von mehr als 10 Gew.-% Vernetzer erfolgt allmählich eine so starke und dichte Vernetzung, daß die thermoplastischen Eigenschaften völlig verloren gehen.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren also möglich, modifizierte Polyharnstoffe mit der gleichen Schmelzviskosität, wie sie die bekannten Polyharnstoffe aufweisen, aber mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen.

So kann ein Copolyharnstoff mit linearem Aufbau aus Nona-methylendiamin und aus 9- und 10-Aminomethylstearylamin mit dem Schmelzindex  $i_2$  bei  $230^\circ \text{C}$  von 1,5 g/10 Min. durch das bekannte Verfahren der mehrstufigen Schmelzkondensation unter Zuhilfenahme der geeigneten Menge Kettenabbrecher (siehe Vergleichsversuch A) hergestellt werden; dieser Copolyharnstoff ist in m-Kresol glatt löslich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nun möglich, einen modifizierten, teilvernetzten, dem oben beschriebenen Copolyharnstoff im Aufbau seiner Hauptvalenzkette entsprechenden Polyharnstoff (siehe Beispiel 6) mit dem gleichen Schmelzindex, nämlich  $i_2$  bei  $230^\circ \text{C}$  von 1,5 g/10 Min., aus einem linear aufgebauten Copolyharnstoff vom Schmelzindex  $i_2$  bei  $230^\circ \text{C}$  von 6 g/10 Min. durch Vernetzen mit Hilfe von 1,0 Gew.-% Epoxid-Verbindung herzustellen. Dieser neue Copoly-



harnstoff verhält sich auf kunststoffverarbeitenden Maschinen völlig gleich wie der oben beschriebene bekannte Polyharnstoff, er ist aber infolge seiner teilvernetzten Struktur z. B. in m-Kresol unlöslich und zeigt auch andere vorteilhafte mechanische Eigenschaften. Außerdem zeigen die modifizierten Polyharnstoffe eine Änderung der viscoelastischen Eigenschaften gegenüber dem unvernetzten Produkt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet also, den Anwendungsbereich der Homo- und Copolyharnstoffe in verschiedenen Richtungen zu erweitern. Es kann die Chemikalienbeständigkeit verbessert werden, bestimmte viscoelastische Eigenschaften können variiert werden, und es kann entsprechend dem gewünschten Verarbeitungsvorgang eine sehr stark erhöhte Schmelzviskosität eingestellt werden, wie sie z. B. zum Blasen großvolumiger Behälter notwendig ist.

Die teilvernetzten, thermoplastischen Poly- oder Copolyharnstoffe können in ihrer Hauptvalenzkette aus den verschiedenartigsten Diaminen aufgebaut sein. Als solche Diamine kommen z. B. in Betracht: aliphatische, gradkettige Diamine mit mindestens 4 C-Atomen zwischen den Stickstoffatomen, wie z. B. Hexamethylen-, Nonamethylen- oder Dodecamethylendiamin, an der C-Kette substituierte diprimäre aliphatische Diamine, wie z. B. 9- und 10-Aminomethylstearylamin, 9- und 10-Aminostearylamin, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, Diphenylhexamethylendiamin, cycloaliphatische Diamine wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan

oder -propan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylpropan, Cyclohexen-1,4-bis-methylamin, durch Heteroatome, wie Sauerstoff oder Schwefel unterbrochene aliphatische Diamine, wie 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-äthan, 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-propan, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, Bis-(3-aminopropyl)-äther, araliphatische Diamine, wie m- und p-Xylylendiamin, 9,9-Bis-(3-aminopropyl)-fluoren, 4,4'-Diaminodiphenyl-methan, 2,5-Dimethyl-1,4-bis-(2-aminoäthyl)-benzol.

Diese genannten Diamine können in der Linearstruktur des zugrundeliegenden Polyharnstoffs entweder allein verwendet worden sein oder in den verschiedensten Verhältnissen copolymerisiert worden sein.

In der oben geschilderten Variation ist es auch möglich, die Diharnstoffverbindungen dieser genannten Diamine zu verwenden, sofern ihr Schmelzpunkt unterhalb  $280^{\circ}\text{C}$  liegt. In Betracht kommen z. B. Hexamethylen-, Nonamethyldiharnstoff, 9- und 10-Ureidomethylstearylharnstoff, 1,2-Bis-(3-ureidopropoxy)-äthan bzw. -propan, p-Xylyldiharnstoff.

Als bi- oder polyfunktionelle Epoxidverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren seien z. B. genannt: N,N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-anilin, Dioxid des bicyclohexenyldimethylmethans, 4,4'-Bis-(2,3-epoxypropoxy)-diphenylmethan bzw.

-propan, 4,4'-Bis-(2,3-epoxypropoxy)-diphenylsulfon, Butadiendioxid, 1,6-Bis-(2,3-epoxypropoxy)-hexan, Adipinsäurediglycidylester, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-methyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Vinylcyclohexendioxid, Dicyclopentadienyldioxid, 1,1,2,2-Tetra-(p-2,3-epoxypropoxyphenyl)-äthan.

Außer den erfindungsgemäßen Vernetzungsmitteln können den Poly- oder Copolyharnstoffen noch andere Zusätze, wie z. B. Kettenabbrecher, Antioxydantien, Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe und UV-Stabilisatoren zugesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das Verfahren weiter, wobei den erfindungsgemäßen Beispielen jeweils Vergleichsversuche gegenübergestellt sind. Hierbei bedeutet  $\eta_1$  die relative Lösungsviskosität einer 1 %igen Lösung des jeweiligen Polyharnstoffs in m-Kresol bei 25°,  $\eta_0$  die grundmolare Viskositätszahl, bei 25° in m-Kresol, die durch den Ausdruck

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta_r - 1}{c} \right]$$

gegeben ist. Hierbei bedeutet c die Konzentration des Polyharnstoffs in Gramm je 100 ml Lösung (in m-Kresol) und  $\eta_r$  die relative Lösungsviskosität bei der entsprechenden Konzentration.

Die Schmelzindices  $i_2$  und  $i_5$  haben die oben angegebene Bedeutung (ASTM D 1236-52T, Methode B) bei einer Temperatur der Schmelze von 230° C.

Liegen die Vernetzer bei Raumtemperatur in einer Form vor, in der sie eine nur ungenügende Homogenisierung mit dem Granulat ermöglichen, so muß das Kunststoffgranulat vor dem Vernetzerzusatz auf eine Temperatur - gegebenenfalls oberhalb des Schmelzpunktes des Vernetzers - gebracht werden und während der Zugabe der Vernetzer und der Durchmischung gehalten werden, bei der eine sorgfältige Vermischung gewährleistet ist.

Das Gemisch wird dann in einer handelsüblichen, mit einer eingängigen, kernprogressiven Schnecke versehenen Schneckenpresse bei Temperaturen von 210 - 240° C und 30 U/Min. fortlaufend kurzzeitig aufgeschmolzen, wobei der Einfüllstutzen sorgfältig mit trockenem Stickstoff gespült wird. Die Verweilzeit des Materials in der Schneckenpresse beträgt 3 - 4 Minuten. Die austretende Schmelze ist homogen und blasenfrei und gegenüber den eingesetzten Homo- oder Copolyharnstoffensehr viel höher viskos.

Vergleichsversuch A

16,0 kg Nonamethyldiamin der Aminzahl 700 (= 100 Mol), 5,96 kg eines Gemisches aus 9- und 10-Aminomethylstearylamin der Aminzahl 375 (= 20 Mol), 7,2 kg Harnstoff (= 120 Mol) und 79,5 g Stearinsäurehydrazid (= 0,27 Mol) werden vermischt und unter einer Atmosphäre von Reinstickstoff in einem VA-Gefäß unter Rühren auf 130° C erhitzt, wobei Ammoniakentwicklung erfolgt. Diese läßt nach 100 - 150 Minuten Reaktionszeit nach und die Temperatur des Kondensationstopfes wird auf 240° C erhöht, wobei erneute Ammoniakentwicklung einsetzt und die Schmelze langsam viskos wird. Nach 100 - 120 Minuten Reaktionszeit bei 240° C geht die Ammoniakentwicklung zu Ende, und es wird unter Beibehaltung dieser Temperatur innerhalb von 60 Minuten langsam ein Vakuum von 3 mm Quecksilber angelegt, das anschließend noch 5 Minuten voll aufrecht erhalten wird. Es können 24 kg eines glasklaren, völlig blasenfreien Copolyharnstoffes entweder unter hohem N<sub>2</sub>-Druck, oder mittels geeigneter Austragsvorrichtungen, die nur geringer Vordrucke bedürfen, aus dem Reaktor ausgetragen werden.

Der so erhaltene, nicht vernetzte Copolyharnstoff ist in m-Kresol löslich und hat eine relative Lösungsviskosität  $\eta_1$  von 3,0 (1 %ige Lösung in m-Kresol). Der Schmelzviskositätsindex  $i_2$  bzw.  $i_5$  bei 230° C beträgt 1,5 g/10 Minuten bzw. 4,6 g/10 Minuten, die Fließspannung liegt bei 250 kg/cm<sup>2</sup> und die Bruchdehnung bei 259 %.

Vergleichsversuch B

19,8 kg Nonamethylendiamin der Aminzahl 700, 7,02 g 9,9-Bis-(3-aminopropyl)-fluoren der Aminzahl 397 (Molverhältnis 5 : 1) und 0,184 g Stearinsäurehydrazid werden gut vermischt und in einer Reinstickstoffatmosphäre unter Rühren in einem Glasgefäß 60 Minuten lang auf 130° C erhitzt. Die Ammoniakentwicklung ist dann beendet, und die Temperatur wird auf 240° C erhöht, wobei erneute Ammoniakentwicklung einsetzt, die nach 35 - 50 Minuten beendet ist. Unter Beibehaltung der Temperatur von 240° C wird nun innerhalb von 20 Minuten ein Vakuum von 4 mm Quecksilber angelegt, das anschließend noch 3 Minuten voll aufrecht erhalten wird.

Es entsteht ein sehr zähes transparentes Copolykondensat, das eine relative Lösungsviskosität  $\eta_1$  von 3,5 (1 %ige Lösung in m-Kresol) und einen Schmelzviskositätsindex  $i_2$  bzw.  $i_5$  bei 230° C von 1,0 g/10 Minuten bzw. 3,1 g/10 Minuten hat.

Beispiel 1

19,8 g Nonamethylendiamin der Aminzahl 700, 7,02 g 9,9-Bis-(3-aminopropyl)-fluoren der Aminzahl 397 (Molverhältnis 5 : 1), 9,0 g Harnstoff, 0,368 g Stearinsäurehydrazid und 0,368 g 4,4'-Bis-(2,3-epoxypropyl)-diphenylpropan werden gut vermischt und in einer Reinstickstoffatmosphäre unter Rühren in einem Glasgefäß 60 Minuten lang auf 130° C erhitzt. Die Ammoniakentwicklung ist dann beendet, und die Temperatur wird auf 240° C erhöht, wobei erneute Ammoniakentwicklung einsetzt, die nach 35 - 50 Minuten beendet ist. Unter Beibehaltung der Temperatur

109843/1765

von 240° C wird nun innerhalb von 20 Minuten ein Vakuum von 4 mm Quecksilber angelegt, daß anschließend noch 3 Minuten voll aufrecht erhalten wird.

Es wird ein zäher, transparenter Copolyharnstoff erhalten, der einen Schmelzindex  $i_2$  bzw.  $i_5$  bei 230° C von 1,0 g/10 Minuten bzw. 3,1 g/10 Minuten hat und der im Gegensatz zu dem im Vergleichsversuch B hergestellten Produkt in m-Kresol unlöslich ist.

### Beispiel 2 bis 7

In den Beispielen 2 bis 7 werden die nach dem hier nicht beanspruchten Verfahren der Schmelzkondensation, wie z. B. im Vergleichsversuch A beschrieben, hergestellten Linearpolymeren in einem Brabender-Plastographen mit verschiedenen Gewichtsmengen Vernetzer in der Schmelzphase verknetet.

In diesen Meßknetern setzt jede Schmelze dem Antriebsmoment der Kneterschaukeln einen für die charakteristischen Widerstand entgegen, der in dem Reaktionsdrehmoment meßbar wird. Für jeden Versuch wird eine Kurve des Drehmomentes in mkp in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen, wobei der Abstand dieser Kurve von der Grundlinie dann ein relatives Maß für die Zähigkeit der Schmelze darstellt.

Die durch die Teilvernetzung der Linearpolymeren erzielte Erhöhung der Schmelzviskosität des Materials kann also eindeutig durch einen Anstieg der Drehmomentkurve auf höhere mkp-Werte erfaßt werden.

Die erfindungsgemäße Teilvernetzung wird in diesen Beispielen wie folgt durchgeführt:

In einer auf 240° C aufgeheizten 30-g-Knetkammer des Brabender-Plastographen werden 25 g eines gut getrockneten Copolyharstoffgranulates unter Stickstoff aufgeschmolzen und mit verschiedenen Gewichtsmengen Vernetzer versetzt.

Es erfolgt sofort ein starker Anstieg des Drehmomentes, was eine Erhöhung des Knetwiderstandes und somit der Zähigkeit der Schmelze

109843/1765



bedeutet. Nach einigen Minuten stellt sich die Drehmomentkurve auf einen Wert ein, der weit über dem des eingesetzten, unvernetzten Linearpolymeren liegt.

In der Tabelle wird das Drehmoment und die Lösungsviskosität der teilvernetzten Polymeren in Abhängigkeit von verschiedenen Vernetzermengen belegt und mit dem Drehmoment der unvernetzten Ausgangsmaterialien verglichen.

Die in der Tabelle verwendeten Copolyharnstoffe sind folgendermaßen aufgebaut:

Polyharnstoff A = Polyharnstoff aus 4 Mol Nonamethyldiamin,  
1 Mol Gemisch aus 9- und 10-Aminomethyl-  
stearylamin,  
1 Mol 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan,  
6 Mol Harnstoff,  
0,026 Mol Stearinsäurehydrazid.

Polyharnstoff B = Polyharnstoff aus 8 Mol Nonamethyldiamin,  
2 Mol Gemisch aus 9- und 10-Aminomethyl-  
stearylamin,  
1 Mol 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclo-  
hexylmethan,  
11 Mol Harnstoff,  
0,046 Mol Stearinsäurehydrazid.

Polyharnstoff C = Polyharnstoff aus 1 Mol 9,9-Bis-(3-amino-  
propyl)-fluoren,  
1 Mol 1,2-Bis-(3-aminopropoxy)-propan,  
2 Mol Harnstoff,  
0,01 Mol Stearinsäurehydrazid.

An Vernetzern werden in diesen Beispielen verwendet:

Epoxid I = 4,4'-Bis-(2,3-epoxypropyl)-diphenylsulfon  
Epoxid II = N.N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-anilin  
Epoxid III = Dioxid des Dicyclohexenyldimethylmethans  
Epoxid IV = Vinylcyclohexendioxid

T a b e l l eVernetzung von Copolyharnstoffen mit div. Vernetzern im Brabender-Plastographen

Beispiel Nr.	Polyharn- stoff	Vernetzer	Gew.-% Vernetzer	Lösungviskosität		Drehmoment (mKp)
				0	1	
Vergleichsversuch A						
2	A	-	-	1.8	3.0	1.48
	A	Epoxyd I	1.0	ungelöst		3.15
3	A	Epoxyd I	2.0	ungelöst		4.43
4	A	Epoxyd II	1.0	ungelöst		2.95
5	A	Epoxyd II	2.0	ungelöst		4.64
Vergleichsversuch B						
6	B	-	-	1.6	2.6	1.32
	B	Epoxyd III	2.0	ungelöst		4.28
Vergleichsversuch C						
7	C	-	-	1.0	2,3	0.95
	C	Epoxyd IV	2.0	ungelöst		3.23

109  
43  
1765

AP

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von teilvernetzten aber noch thermoplastischen, aus der Schmelze verarbeitbaren Homo- oder Copolyharnstoffen mit wiederkehrenden  $\text{-NH-CO-NH-}$ -Bindungen und erhöhter Schmelzviskosität durch Modifizierung von linear gebauten Homo- oder Copolyharnstoffen, die in an sich bekannter Weise, insbesondere durch stufenweise Schmelzkondensation von diprimären Diaminen oder Gemischen diprimärer Diamine einerseits mit Harnstoff bzw. mit Diharnstoffverbindungen im Molverhältnis 1 : 1, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Kettenabbrechers, hergestellt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung durch Einführung von 0,25-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyharnstoffe, einer bi- oder polyfunktionellen Epoxidverbindung erfolgt, indem diese Verbindungen mit dem Homo- oder Copolyharnstoff in der Schmelzphase verknetet oder bei dem Verfahren der stufenweisen Schmelzkondensation zu einem beliebigen Zeitpunkt zugegeben werden.

109843/1765